

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑪

**N° 73 24416**

⑤④ Colorants azoïques cationiques.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 09 B 29/00, 29/06; D 01 F 1/06; D 06 P 3/00, 3/70

②② Date de dépôt ..... 3 juillet 1973, à 15 h 33 mn.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 3 juillet 1972, n. P 22 32 542.4 au nom de Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft.*

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 6 du 7-2-1975.

⑦① Déposant : Société dite : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

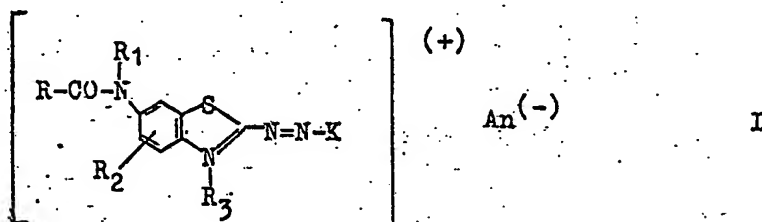
⑦② Invention de :

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

BEST AVAILABLE COPY  
35000 011111 ARLE COPY

La présente invention concerne des colorants azoïques cationiques qui ne comporte pas de groupe acide sulfonique et qui répondent à la formule générale (I) :

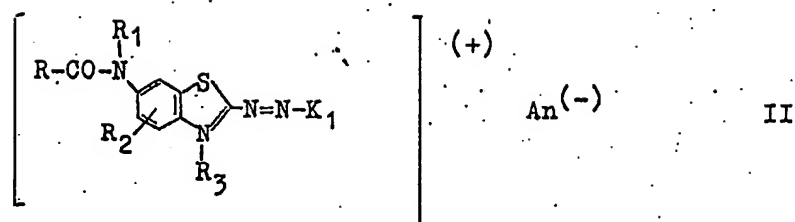


où R est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle substitué, un radical alkyle contenant au moins 2 atomes de carbone, un radical alcoxy, cycloalkyle, aryle, aralkyle ou hétérocyclique ; R<sub>1</sub> est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou aralkyle, ou bien R et R<sub>1</sub> sont liés pour former un hétérocycle ; R<sub>2</sub> est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou alcoxy ou un atome d'halogène ; R<sub>3</sub> est un radical alkyle, alcényle, alcynyle ou aralkyle ; X est le radical d'un copulant ; et An<sup>(-)</sup> est un anion, et les radicaux cycliques et acycliques peuvent comporter des substituants non ionogènes et/ou des groupes carboxyles.

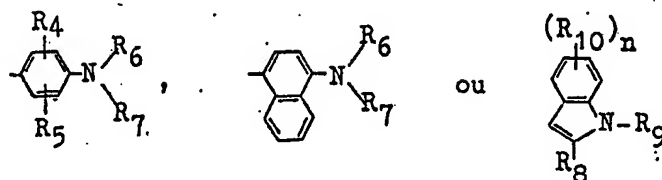
L'invention concerne en outre la production des colorants de formule (I) et leur application à la teinture et à l'impression de matières naturelles et synthétiques.

Des substituants non ionogènes, dans le sens de la présente invention, sont les substituants usuels dans la chimie des colorants et qui ne se dissocient pas, comme par exemple les radicaux cyano, hydroxyles, halogéno, nitro, alkyles, amino éventuellement substitué, phényle, alcoxy, acyloxy, alcoxycarbonyles, alcoxycarbonyloxy, dans lesquels les groupes alkyles et alcoxy comportent de préférence 1 à 4 atomes de carbone et où le terme "acyle" représente en particulier un radical alkylcarbonyle dont le groupe alkyle comporte 1 à 4 atomes de carbone.

Des colorants préférés répondent à la formule générale (II) :



où R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et An ont le sens indiqué à propos de la formule (I) ; et K<sub>1</sub> est un radical répondant à l'une des formules



- 5 où R<sub>4</sub> est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, alcoxy ou halogéno ; R<sub>5</sub> est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, alcoxy, acylamino ou halogéno ; R<sub>6</sub> est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou aralkyle ; R<sub>7</sub> est un radical alkyle, aralkyle ou aryle ; R<sub>8</sub> est un radical
- 10 alkyle ou aryle ; R<sub>9</sub> est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou aralkyle ; R<sub>10</sub> est un radical alkyle, cyano, halogéno ou nitro ; n vaut zéro, un ou deux ; et les substituants R à R<sub>10</sub>, dans la mesure où ils contiennent des radicaux alkyles ou aryles, peuvent contenir d'autres substituants non ionogènes.
- 15

Parmi les colorants de formule (I), il y a lieu de citer en particulier ceux dans la formule desquels R est un atome d'hydrogène, un radical méthyle substitué, un radical alkyle ayant au moins deux atomes de carbone, un radical alcoxy, cycloalkyle, aralkyle ou hétérocyclique.

20

Des radicaux R convenables sont par exemple un atome d'hydrogène ou un radical éthyle, isopropyle, propyle, butyle, sec.-butyle, tertio-butyle, iso-butyle, pentyle, hexyle, octyle, phénoxy-méthyle, benzyle, 2-phényl-éthyle,

5 cyclopentyle, cyclohexyle, phényle, 4-chloro-phényle, 3-chloro-phényle, 4-nitro-phényle, 3-nitro-phényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxy-phényle, 2,4-diméthoxy-phényle, 1-naphtyle, 2-naphtyle, 2,4-dichloro-phényle, 4-diméthylaminophényle, 2-tolyle, 3-tolyle, 4-tolyle, 2-phényléthylène, 2-thiényne, 2-furyne, 2-tétrahydrofuryne, ainsi que méthoxy, éthoxy et propoxy.

10 En outre, si R complète avec  $R_1$  un substituant cyclique, R et  $R_1$  peuvent avec le radical carboxamido former un radical amido ou imido cyclique, par exemple un radical phthalimido, naphthalimido, maléiminido, succinimido ou butyrolactame.

Des radicaux  $R_1$  préférés sont par exemple un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, méthoxy, éthoxy, chloro ou bromo.

15 Des radicaux  $R_2$  préférés sont par exemple un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, méthoxy, éthoxy, chloro ou bromo.

20 Des radicaux  $R_3$  préférés sont par exemple un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, 2-cyanéthyle, 2-carbamoyléthyle, 2-méthoxy-carbonyléthyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, allyle, méthallyle, propargyle ou benzyle.

Des radicaux alkyles  $R_4$  et  $R_5$  préférés sont ceux ayant 1 à 4 atomes de carbone comme  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^-$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7^-$ , iso- $\text{C}_3\text{H}_7^-$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9^-$ , iso- $\text{C}_4\text{H}_9^-$ , tert.- $\text{C}_4\text{H}_9^-$ .

25 Des groupes  $R_6$  et  $R_7$  préférés sont ceux ayant 1 à 4 atomes de carbone, comme  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^-$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7^-$ , iso- $\text{C}_3\text{H}_7^-$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9^-$ , iso- $\text{C}_4\text{H}_9^-$ , sec.- $\text{C}_4\text{H}_9^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O-acyle}$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O-CO-O-alkyle}$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O-alkyle}$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CO-O-alkyle}$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O-CO-NH-alkyle}$  où "alkyle" représente de préférence un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et "acyle" représente de préférence un radical alkyl-carbonyle dont le groupe alkyle comporte 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phénylcarbonyle éventuellement substitué.

35 Des groupes alkyles  $R_8$  et  $R_{10}$  qui conviennent sont des radicaux alkyles, de préférence non substitués, ayant 1 à 4 atomes de carbone comme par exemple  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^-$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7^-$ ,

iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>-</sup> , C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>-</sup> , iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Des radicaux alkyles R<sub>9</sub> convenables sont de préférence ceux ayant 1 à 4 atomes de carbone qui peuvent être encore substitués par exemple par -CN , -CO-NH<sub>2</sub> , ou -COOH ,  
 5 par exemple CH<sub>3</sub><sup>-</sup> , C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup> , C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>-</sup> , C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>-</sup> , -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CN ,  
 -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CONH<sub>2</sub> , -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-COOH . préférés

Des groupes alcoxy R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> sont ceux ayant 1 à 4 atomes de carbone comme par exemple -O-CH<sub>3</sub> , -O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> , -O-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> , -O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>.

10 Parmi les radicaux aryles R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> qui conviennent, il y a un radical phényle de préférence non substitué.

Des groupes acylamino R<sub>5</sub> qui conviennent sont par exemple les groupes -NH-CHO , -NH-CO-CH<sub>3</sub> , -NH-CO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ,  
 -NH-CO-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> , -NH-CO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH , -NH-SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> , -NH-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ,  
 15 -NH-CO-CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> , -NH-CO-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-(p) , -NH-CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ,  
 -NH-CO-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-(2,5) , -NH-CO-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> .

Des atomes d'halogène R<sub>4</sub> , R<sub>5</sub> , R<sub>10</sub> qui conviennent sont de préférence le chlore ou le brome.

Comme/anioniques An, il est question des anions organiques et minéraux usuels dans le cas des colorants cationiques.  
 20 radicaux

Des anions minéraux sont par exemple les ions fluorure, chlorure, bromure et iodure, perchlorate, hydroxyle; des radicaux d'acides contenant du soufre comme des radicaux hydrogéné-sulfate , sulfate , disulfate et aminosulfate ;  
 25 des radicaux d'acides oxygénés de l'azote comme le radical nitrate ; des radicaux oxygénés du phosphore, comme les radicaux dihydrogéné-phosphate , hydrogéné-phosphate , phosphate et métaphosphate ; des radicaux dérivant de  
 30 l'acide carbonique, comme les radicaux hydrogéné-carbonate et carbonate ; d'autres anions d'acides oxygénés et d'acides complexes comme les radicaux méthosulfate , éthosulfate , cyanate , thiocyanate , trichlorozincate , tétrachlorozincate , tribromozincate , tétrabromozincate , stannate ,  
 35 borate et tétrafluoro-borate , ainsi que des anions d'esters de l'acide borique comme celui de l'ester glycérique de l'acide borique et des anions d'esters de l'acide

phosphorique comme celui du méthylphosphate.

Des anions organiques sont par exemple des anions d'acides carboxyliques et sulfoniques saturés ou insaturés, aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques et hétérocycliques comme les radicaux de l'acide acétique, l'acide chloracétique, l'acide cyanacétique, l'acide hydroxyacétique, l'acide aminoacétique, l'acide méthylaminoacétique, l'acide aminoéthyl-sulfonique, l'acide méthylaminoéthyl-sulfonique, l'acide propionique, l'acide 3-chloro-propionique, l'acide 2-hydroxypropionique, l'acide 3-hydroxypropionique, l'acide 0-éthylglycolique, l'acide glycérique, l'acide 3-(nonyloxy)-propionique, un acide oxypropionique dérivant d'un mélange d'alcools ayant 6 à 10 atomes de carbone, l'acide nonylphénol-tétraéthylèneglycoloxypropionique, l'acide nonylphénoldiéthylèneglycoloxypropionique, l'acide dodécyl-tétraéthylèneoxy-propionique, l'acide phénoxyacétique, l'acide 2,2,2-triméthylacétique, l'acide n-caproïque, l'acide 2-éthyl-n-caproïque, l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide ricinoléique, l'acide palmitique, l'acide n-pélargonique, l'acide laurique, un mélange d'acides carboxyliques aliphatiques ayant 9 à 11 atomes de carbone (acide "Versatic 911" de Shell), un mélange d'acides carboxyliques aliphatiques ayant 15 à 19 atomes de carbone (acide "Versatic 1519" de Shell), des têtes de distillation des acides gras de l'huile de coco, l'acide undécanoïque, l'acide n-tridécanoïque et un mélange d'acides gras dérivant de l'huile de noix de coco ; l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide propargylique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, le mélange des acides 2,2,4- et 2,4,4- triméthyladipiques isomères, l'acide sébacique, l'acide isosébacique (mélanges d'isomères), l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide glyoxylique, l'acide (oxydé de diméthyle)-alpha, alpha'-dicarboxylique, l'acide méthylène-bis-thioglycolique, l'acide (sulfure de diméthyle)-alpha, alpha'-dicarboxylique, l'acide 2,2'-dithio-di-n-propionique, l'acide

fumarique, l'acide maléique, l'acide éthyl-bis-iminoacétique, l'acide méthane-sulfonique, l'acide éthanesulfonique, l'acide 2-hydroxyéthane-sulfonique, un mersolat, c'est-à-dire de l'acide paraffine-sulfonique en  $C_8$  à  $C_{15}$ , obtenu  
5 par chloro-sulfonation de l'huile de paraffine.

Des anions convenables d'acides carboxyliques cycloaliphatique sont par exemple les anions de l'acide cyclohexane-carboxylique, de l'acide cyclohexène-3-carboxylique, et des anions d'acides araliphatiques monocarboxyliques  
10 sont par exemple les anions de l'acide phénylacétique, de l'acide 4-méthylphénylacétique et de l'acide mandélique.

Des anions convenables d'acides carboxyliques aromatiques sont par exemple les anions de l'acide benzoïque, l'acide 2-méthylbenzoïque, l'acide 3-méthylbenzoïque, l'acide  
15 4-méthylbenzoïque, l'acide 4-tertio-butylbenzoïque, l'acide 2-bromo-benzoïque, l'acide 2-chloro-benzoïque, l'acide 3-chloro-benzoïque, l'acide 4-chloro-benzoïque, l'acide 2,4-dichloro-benzoïque, l'acide 2,5-dichloro-benzoïque, l'acide 2-nitro-benzoïque, l'acide 3-nitro-benzoïque, l'acide 4-nitrobenzoïque, l'acide 2-chloro-4-nitrobenzoïque, l'acide 6-chloro-3-nitro-benzoïque, l'acide 2,4-dinitro-benzoïque, l'acide 3,4-dinitro-benzoïque, l'acide 3,5-dinitro-benzoïque, l'acide 2-hydroxybenzoïque, l'acide 3-hydroxybenzoïque, l'acide 4-hydroxybenzoïque, l'acide 2-mercapto-benzoïque, l'acide 4-nitro-3-méthylbenzoïque, l'acide 4-amino-benzoïque, l'acide 5-nitro-2-hydroxybenzoïque, l'acide 3-nitro-2-hydroxybenzoïque, l'acide 4-méthoxybenzoïque, l'acide 3-nitro-4-méthoxybenzoïque, l'acide 4-chloro-3-hydroxybenzoïque, l'acide 3-chloro-4-hydroxybenzoïque, l'acide 5-chloro-2-hydroxy-3-méthylbenzoïque, l'acide 4-éthylmercapto-benzoïque, l'acide 2-hydroxy-3-méthylbenzoïque, l'acide 6-hydroxy-3-méthylbenzoïque, l'acide 2-hydroxy-4-méthylbenzoïque, l'acide 6-hydroxy-2,4-diméthylbenzoïque, l'acide 6-hydroxy-3-tertio-butylbenzoïque, l'acide phtalique, l'acide tétrachloro-phtalique, l'acide 4-hydroxyphtalique, l'acide 4-méthoxyphtalique, l'acide iso-phtalique, l'acide 4-chloroiso-phtalique, l'acide 5-nitro-isophtalique, l'acide téréphtalique,  
35

5 l'acide nitro-téréphtalique et l'acide diphenyl-dicarboxy-  
lique-(3,4), l'acide o-vanillique, l'acide 3-sulfo-benzoï-  
que, l'acide benzène-tétracarboxylique-(1,2,4,5), l'acide  
naphtalène-tétracarboxylique-(1,4,5,8), l'acide biphenyl-  
carboxylique-(4), l'acide abiétique, le phtalate de mono-  
n-butyle, le téréphtalate de monométhyle, l'acide 3-hydr-  
oxy-5,6,7,8-tétrahydronaphtalèncarboxylique-(2), l'acide  
2-hydroxynaphtoïque-(1) et l'acide anthraquinone-carboxy-  
lique-(2).

10 Comme anions d'acides carboxyliques hétérocycliques,  
conviennent par exemple les anions de l'acide pyromucique,  
de l'acide déhydropyromucique, de l'acide indolyl-(3)-acé-  
tique.

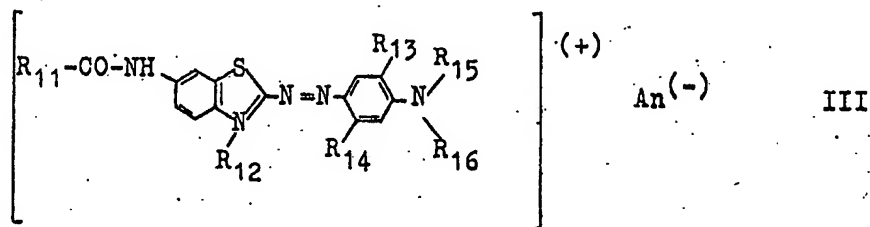
15 Des anions d'acides sulfoniques aromatiques convena-  
bles sont par exemple les anions de l'acide benzène-sulfo-  
nique, l'acide benzène-disulfonique-(1,3), l'acide 4-chlo-  
ro-benzène-sulfonique, l'acide 3-nitro-benzène-sulfonique,  
l'acide 6-chloro-3-nitro-benzène-sulfonique, l'acide to-  
luène-sulfonique-(4), l'acide toluène-sulfonique-(2), l'a-  
20 cide toluène-oméga-sulfonique, l'acide 2-chloro-toluène-  
sulfonique-(4), l'acide 1-hydroxybenzène-sulfonique, l'aci-  
de n-dodécylbenzène-sulfonique, l'acide 1,2,3,4-tétrahydro-  
naphtalène-sulfonique-(6), l'acide naphtalène-sulfonique-  
(1), l'acide naphtalène-disulfonique-(1,4) ou -(1,5), l'a-  
25 cide naphtalène-trisulfonique-(1,3,5), l'acide naphtol-(1)-  
sulfonique-(2), l'acide 5-nitro-naphtalène-sulfonique-(2),  
l'acide 8-amino-naphtalène-sulfonique-(1), l'acide stilbè-  
ne-disulfonique-(2,2') et l'acide diphenylsulfonique-(2).

30 On préfère les anions incolores. Pour la teinture à  
partir d'un milieu aqueux, on préfère les anions qui ne  
nuisent pas trop fortement à la solubilité du colorant dans  
l'eau. Pour la teinture à partir de solvants organiques,  
on préfère souvent aussi les anions qui augmentent la solu-  
35 bilité du colorant dans les solvants organiques ou qui,  
tout au moins, n'exercent pas une influence négative sur  
cette solubilité.

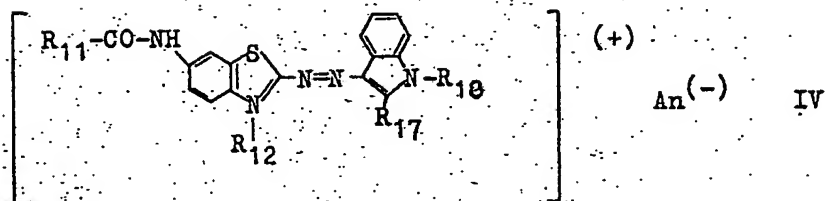
L'anion est fourni en général par le procédé de



Des colorants particulièrement préférés répondent aux  
10 formules générales (III) et (IV) :



(ou  $R_{11}$  est  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $iso-C_3H_7$ ,  $-C_4H_9$ ,  $iso-C_4H_9$ ,  $sec.-C_4H_9$ ,  $tertio-C_4H_9$ ,  $-CH_2-O-C_6H_5$ ,  $-CH_2-C_6H_5$ ,  $C_6H_5$ ,  $-C_6H_4Cl-(p, C_6H_3Cl_2-(2,5))$ ,  $-C_6H_4-CH_3-(o, m \text{ ou } p)$ ,  $-C_6H_4-O-CH_3-(p)$ ,  $-O-CH_3$ ,  $-O-C_2H_5$ ;  $R_{12}$  est un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, 2-cyanéthyle, 2-carbamoyléthyle ou benzyle;  $R_{13}$  est un atome d'hydrogène, de chlore ou de brome ou un radical méthyle, éthyle, méthoxy ou éthoxy;  $R_{14}$  est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, méthoxy, éthoxy, chloro, bromo, acétylamino, méthylsulfonylamino ou benzoylamino;  $R_{15}$  est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou benzyle;  $R_{16}$  est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, benzyle ou phényle; et  $An^{(-)}$  est un anion) et :



(où  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $An^{(-)}$  ont le sens précité ; et  $R_{17}$  est un radical méthyle, éthyle ou phényle ; et  $R_{18}$  est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, bêta-cyanéthyle, bêta-carbamoyléthyle ou bêta-carboxyéthyle).

5 On produit les colorants de formule (I) en diazotant un 2-amino-benzothiazole de formule (V) :



en copulant avec un copulant de formule (VI) :



et en faisant réagir avec un agent de quaternisation de  
10 formule générale (VII) :



où, dans les formules (V) à (VII), K et les radicaux R à R<sub>3</sub> ont le sens indiqué à propos de la formule (I) et X représente un groupe scindable sous forme d'un anion An<sup>(-)</sup>.

15 Des 2-amino-benzothiazoles de formule (V) qui convien-  
nent sont par exemple :

- le 6-formylamino-2-aminobenzothiazole,  
le 6-propionylamino-2-aminobenzothiazole,  
le 6-butyrylamino-2-aminobenzothiazole, ,  
20 le 6-[2-méthylpropionyl]-amino]-2-aminobenzothiazole,  
le 6-[3-méthylpropionyl]-amino]-2-aminobenzothiazole.

- le 6-(triméthyl-acétyl-amino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-pentylcarbonylamino-2-aminobenzothiazole,  
le 6-heptylcarbonylamino-2-aminobenzothiazole,  
le 6-phénoxyacétylamino-2-aminobenzothiazole,  
5 le 6-phénylacétylamino-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(bêta-phényl-propionylamino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-benzoylamino-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(p-chloro-benzoylamino)-2-aminobenzothiazole,  
10 le 6-(m-chloro-benzoylamino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(o-chloro-benzoylamino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(2,5-dichlorobenzoylamino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(2,4-dichlorobenzoylamino)-2-aminobenzothiazole,  
15 le 6-(p-nitrobenzoylamino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(m-nitrobenzoylamino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(p-diméthylamino-benzoylamino)-2-aminobenzothiazole,  
20 le 6-(p-tolylcarbonylamino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(m-tolylcarbonylamino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(o-tolylcarbonylamino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(p-méthoxy-benzoylamino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(2-thénoylamino)-2-aminobenzothiazole,  
25 le 6-(2-furoylamino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-[(2-tétrahydrofuroyl)-amino]-2-aminobenzothiazole,  
le 6-cyclohexylcarbonylamino-2-aminobenzothiazole,  
le 6-cyclopentylcarbonylamino-2-aminobenzothiazole,  
30 le 6-cinnamoylamino-2-aminobenzothiazole,  
le 4-chloro-6-benzoylamino-2-aminobenzothiazole,  
le 4-méthyl-6-benzoylamino-2-aminobenzothiazole,  
le 4-méthoxy-6-benzoylamino-2-aminobenzothiazole,  
le 6-benzoylamino-7-chloro-2-aminobenzothiazole,  
35 le 6-(benzoyl-N-méthyl-amino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(propylcarbonyl-N-méthyl-amino)-2-aminobenzothiazole,

- le 6-(benzoyl-N-butylamino-amino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(cinnamoyl-N-méthyl-amino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(4-chloro-benzoyl-N-méthyl-amino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(4-méthylbenzoyl-N-méthyl-amino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-(4-nitrobenzoyl-N-propyl-amino)-2-aminobenzothiazole,  
le 6-phthalimido-2-aminobenzothiazole,  
le 6-naphtalimido-2-aminobenzothiazole,

Dans la mesure où les 2-aminobenzothiazoles indiqués ne sont pas encore connus de par la littérature, on peut les produire selon des procédés connus en eux-mêmes, par exemple par acylation sélective du groupe 6-amino ou du groupe 6-alkylamino de 2,6-diaminobenzothiazoles par des anhydrides d'acides carboxyliques ou par des chlorures d'acides carboxyliques.

Des copulants convenables de formule (VI) sont par exemple :

- la N,N-diméthylaniline, la N,N-diéthylaniline, la N-méthyl-N-n-butyl-aniline, la N,N-diéthyl-m-toluidine, le N,N-diéthylamino-3-chloro-benzène, la N,N-diéthyl-N'-formyl-m-phénylène-diamine, la N,N-diéthyl-N'-acétyl-m-phénylène-diamine, la N,N-diéthyl-N'-propionyl-m-phénylène-diamine, le N,N-diéthylamino-3-méthoxybenzène, le N,N-diéthylamino-2,5-diméthoxybenzène, le 1-N,N-diéthylamino-2,5-diéthoxy-benzène, le 1-N,N-diéthylamino-2-méthoxy-3-acétylamino-benzène, la N-éthyl-N-bêta-chloréthyl-aniline, la N,N-bis-(bêta-chloréthyl)-aniline, la N-(bêta-chloréthyl)-N-butyl-aniline, la N-(bêta-chloréthyl)-N-éthyl-m-toluidine, la N,N-bis-(bêta-chloréthyl)-m-toluidine, la N-méthyl-N-bêta-hydroxyéthyl-aniline, la N-éthyl-N-bêta-hydroxyéthyl-aniline, la N,N-bis-(bêta-hydroxyéthyl)-aniline, la N-butyl-N-(bêta-hydroxy-éthyl)-aniline, la N,N-bis-(bêta,gamma-dihydroxypropyl)-aniline, la N-éthyl-N-benzyl-aniline, la N-éthyl-N-benzyl-m-toluidine, la N-éthyl-N-bêta-

- hydroxyéthyl-m-toluidine, la N,N-bis-(bêta-hydroxyéthyl)-m-toluidine, le 1-N-éthyl-N-bêta-hydroxyéthylamino-2-méthoxy-5-méthylbenzène, la N-éthyl-N-bêta-hydroxyéthyl-N'-acétyl-m-phénylène-diamine, la N,N-bis-(bêta-hydroxyéthyl)-N'-acétyl-m-phénylène-diamine, le 1,N,N-bis-(bêta-hydroxyéthyl)-amino-2-méthoxy-5-acétylamino-benzène, le 1-N,N-bis-(bêta-hydroxyéthyl)-amino-2-éthoxy-5-acétyl-amino-benzène, le 1-N,N-bis-(bêta-hydroxyéthyl)-amino-2-méthoxy-5-propionyl-amino-benzène, la N-éthyl-N-bêta-acétoxyéthylaniline, la N,N-bis-(bêta-acétoxyéthyl)-aniline, la N-butyl-N-bêta-acétoxyéthyl-aniline, la N-éthyl-N-bêta-acétoxyéthyl-m-toluidine, la N,N-bis-(bêta-acétoxyéthyl)-m-toluidine, le 1-N-éthyl-N-bêta-acétoxyéthylamino-2-méthoxy-5-méthylbenzène, la N-éthyl-N-bêta-acétoxyéthyl-N'-acétyl-m-phénylène-diamine, la N,N-bis-(bêta-acétoxyéthyl)-N'-acétyl-m-phénylène-diamine, le 1-N,N-bis-(bêta-acétoxyéthyl)-amino-2-méthoxy-5-acétylamino-benzène, le 1-N,N-bis-(bis-acétoxyéthyl)-amino-2-éthoxy-5-acétylamino-benzène, le 1-N,N-(bêta-acétoxyéthyl)-amino-2-méthoxy-5-propionylamino-benzène, la N,N-bis-éthoxycarbonyloxyéthyl)-aniline, le N,N-bis-(bêta-méthoxycarbonyloxyéthyl)-aniline, le N,N-bis-(bêta-éthoxycarbonyloxyéthyl)-m-toluidine, la N,N-bis-(bêta-méthoxycarbonyloxyéthyl)-m-toluidine, la N,N-bis-(bêta-éthoxycarbonyloxyéthyl)-N'-acétyl-m-phénylènediamine, le N,N-bis-(bêta-éthoxycarbonyloxyéthyl)-amino-2-méthoxy-5-acétylaminobenzène, le 1-N,N-bis-(bêta-méthoxycarbonyloxyéthyl)-amino-2-méthoxy-5-acétylamino-benzène, le 1-N,N-bis-(bêta-éthoxycarbonyloxyéthyl)-amino-2-éthoxy-5-acétylaminobenzène, le 1-N,N-bis-(bêta-méthoxycarbonyloxyéthyl)-amino-2-éthoxy-5-acétylaminobenzène, la N,N-bis-(bêta-carbométhoxy-éthyl)-N'-acétyl-m-phénylène-diamine, la N-méthyl-N-bêta-cyanéthyl-aniline, la N,N-bis-(bêta-cyanéthyl)-aniline, la N-éthyl-N-bêta-cyanéthyl-m-toluidine, la N-éthyl-N-bêta-cyanéthyl-N'-acétylamino-m-phénylène-diamine, le N-bêta-hydroxyéthyl-N-bêta-cyanéthyl-aniline, la N-bêta-acétoxy-éthyl-N-bêta-cyanéthyl-m-toluidine, la N-bêta-méthoxy-carbonyloxyéthyl-N-bêta-cyanéthyl-N'-acétylamino-m-phénylène-diamine, la

- N,N-bis-(bêta-cyanéthyl)-N'-benzoyl-m-phénylène-diamine, la N-bêta-hydroxy-éthyl-N-bêta-cyanéthyl-N'-phénylène-diamine, la N,N-diéthyl-N'-phénoxyacétyl-m-phénylène-diamine, la N-éthyl-N-bêta-cyanéthyl-N'-phénoxyacétyl-
- 5 m-phénylène-diamine, la N,N-bis-(bêta-cyanéthyl-N'-p-chloro-benzoyl-m-phénylène-diamine, la N-méthyl-aniline, la N-éthyl-aniline, la N-n-butyl-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-aniline, la N-bêta-chloréthyl-aniline, la n-bêta-hydroxyéthyl-aniline, la N-bêta-acétoxyéthyl-aniline, la
- 10 N-bêta-méthoxy- et la N-bêta-éthoxy-carbonyloxyéthyl-aniline, la N-bêta-carbométhoxyéthyl-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-méthyl-aniline, la N-méthyl-m-toluidine, la N-éthyl-m-toluidine, la N-bêta-cyanéthyl-m-toluidine, la N-bêta-chloréthyl-m-toluidine, la N-bêta-hydroxyéthyl-m-toluidine,
- 15 la N-bêta-acétoxyéthyl-m-toluidine, la N-bêta-méthoxycarbonyloxyéthyl-m-toluidine, la N-éthyl-3-éthyl-aniline, la N-n-propyl-3-éthyl-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-3-éthyl-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-3-méthoxy-aniline, la N-bêta-chloréthyl-3-méthoxy-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-3-éthoxy-
- 20 aniline, la N-bêta-chloréthyl-3-éthoxy-aniline, la N-éthyl-3-chlor-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-3-chlor-aniline, la N-bêta-chloréthyl-3-chlor-aniline, la N-bêta-hydroxyéthyl-3-chlor-aniline, la N-bêta-acétoxyéthyl-3-chlor-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-3-brom-aniline, la N-éthyl-N'-formyl-
- 25 m-phénylène-diamine, la N-éthyl-N'-acétyl-m-phénylène-diamine, la N-bêta-cyanéthyl-N'-formyl-m-phénylène-diamine, la N-bêta-cyanéthyl-N'-acétyl-m-phénylène-diamine, la N-bêta-cyanéthyl-N'-hydroxyacétyl-m-phénylènediamine, la N-bêta-cyanéthyl-N'-propionyl-m-phénylène-diamine, la N-
- 30 bêta-cyanéthyl-N'-benzoyl-m-phénylène-diamine, la N-bêta-cyanéthyl-N'-méthoxy-carbonyl-m-phénylène-diamine, la N-bêta-cyanéthyl-N'-éthoxy-carbonyl-m-phénylène-diamine, la N-bêta-cyanéthyl-N'-benzène-sulfonyl-m-phénylène-diamine, la N-bêta-cyanéthyl-N'-toluène-sulfonyl-m-phénylène-diamine,
- 35 ne, la N-bêta-cyanéthyl-N'-méthylsulfonyl-m-phénylène-diamine, la N-bêta-cyanéthyl-N'-éthylsulfonyl-m-phénylène-diamine, la N-bêta-chloréthyl-N'-acétyl-m-phénylène-

- diamine, la N-bêta-hydroxyéthyl-N'-acéthyl-m-phénylène-diamine, la N-bêta-acétoxy-éthyl-N'-acéthyl-m-phénylène-diamine, la N-bêta-méthoxycarbonyléthyl-N'-acéthyl-m-phénylène-diamine; la N-bêta-carbométhoxyéthyl-N'-acéthyl-m-phénylène-diamine, la N-éthyl-2-méthoxy-5-méthyl-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-méthoxy-5-méthyl-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-éthoxy-5-méthyl-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2,5-diméthyl-aniline, la N-éthyl-2-méthoxy-5-acétylamino-aniline, la N-bêta-chloréthyl-2-méthoxy-5-acétylamino-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-méthoxy-5-acéthyl-amino-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-éthoxy-5-acétylamino-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-méthoxy-5-formylamino-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-méthoxy-5-hydroxyacétylamino-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-méthoxy-5-propionylamino-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-éthoxy-5-propionylamino-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-éthoxy-5-hydroxyacétylamino-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-méthoxy-5-benzoylamino-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-méthoxy-5-méthoxycarbonylamino-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-méthoxy-5-éthoxy-carbonylamino-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-méthoxy-5-méthyl-sulfonylamino-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-méthoxy-5-éthyl-sulfonylamino-aniline, la N-bêta-hydroxyéthyl-2-méthoxy-5-acétylamino-aniline, la N-bêta-acétoxyéthyl-2-méthoxy-5-acéthyl-amino-aniline, la N-bêta-méthoxycarbonyloxyéthyl-2-méthoxy-5-acétylamino-aniline, la N-bêta-cyanéthyl-2-méthyl-5-acéthyl-amino-aniline, la diphénylamine, la N-méthyl-diphénylamine, la N-éthyl-diphénylamine, la N-propyl-diphénylamine, la N,N-diméthyl-alpha-naphtylamine, la N,N-diéthyl-alpha-naphtylamine, la N-éthyl-N-bêta-cyanéthyl-alpha-naphtylamine, la N-éthyl-N-bêta-hydroxy-éthyl-alpha-naphtylamine, la N,N-dipropyl-alpha-naphtylamine, la N-bütyl-N-bêta-hydroxyéthyl-alpha-naphtylamine, la N-éthyl-N-benzyl-alpha-naphtylamine, la N-éthyl-N-(2-phényl-éthyl)-alpha-naphtylamine, la N-éthyl-alpha-naphtylamine, la N-phényl-alpha-naphtylamine, la N-propyl-alpha-naphtylamine, le 2-méthylindole, le 2-phénylindole, le 1-méthyl-2-phénylindole, le 1,2-diméthylindole, le 1-bêta-cyanéthyl-2-méthylindole, le 1-bêta-cyanéthyl-

2-phénylindole, le gamma-(2-phénylindolyl-1)-propionamide, le gamma-(2-méthylindolyl-1)-propionamide, l'acide gamma-(2-méthylindolyl-1)-propionique, le 2-bêta-naphtyl-indole, le 2-p-biphénylindole, le 2,5-diméthylindole, le 2,4-diméthyl-7-méthoxyindole, le 2-phényl-5-éthoxyindole, le 2-méthyl-5-éthoxyindole, le 2-méthyl-5-chlorindole, le 2-méthyl-6-chlorindole, le 2-méthyl-5-nitroindole, le 2-méthyl-5-cyanindole, le 2-méthyl-7-chlorindole, le 2-méthyl-5-fluorindole, le 2-méthyl-5-fluorindole, le 2-méthyl-5-bromindole, le 2-méthyl-5,7-dichlorindole, le 1-bêta-cyanéthyl-2,6-diméthylindole.

Comme agents de quaternisation, on peut citer les halogénures d'alkyls, les halogène-acétamides, les bêta-halogénopropionitriles, les halogènehydrines, les oxydes d'alkylènes, les éthers alkylés de l'acide sulfurique ou les éthers alkylés d'acides sulfoniques organiques, par exemple le chlorure, le bromure ou l'iodure de méthyle, le chlorure, le bromure ou l'iodure d'éthyle, le bromure ou l'iodure de propyle, le chlorure ou le bromure de benzyle, le chloracétamide, le bêta-chloropropionitrile, l'éthylène-chlorhydrine, le sulfate de diméthyle, le sulfate de diéthyle, le benzène-sulfonate de méthyle, le p-toluène-sulfonate de méthyle, d'éthyle, de propyle ou de butyle, le chlorure ou le bromure d'allyle, le chlorure ou le bromure de méthallyle, le borofluorure de triméthylloxonium, le chlorure de propargyle, le 1,4-dichloropropène-(2), le 1-chloro-butène-(2), le 1-chloro-butyne-(3), le 1,2-dichloropropène-(2), le 1-chloro-2-vinyl-propène-(2), le 1-chloro-pentadiène-(2,4) ainsi que l'acrylonitrile, l'acide acrylique, l'acrylamine, l'acrylate de méthyle.

La diazotation de 2-aminobenzo-thiazoles de formule (V) s'effectue de façon connue par elle-même, par exemple dans de l'acide phosphorique à 85 pour cent ou dans un mélange d'acide phosphorique à 85 pour cent et d'acide acétique, à l'aide d'acide nitrosyl-sulfurique. La copulation des 2-aminobenzothiazoles diazotés avec les copulants (VI) s'effectue également de façon connue en soi, par exemple en milieu aqueux ou hydro-organique acide.



Il est recommandé d'effectuer la quaternisation dans un solvant organique inerte, par exemple dans un hydrocarbure, un hydrocarbure chloré ou un hydrocarbure nitré, comme le benzène, le toluène, le xylène, le tétrachloréthane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le mono- ou le di-chlorobenzène ou -nitrobenzène, dans un amide ou anhydride d'acide comme le diméthylformamide, le N-méthyl-acétamide ou l'anhydride acétique, dans du diméthylsulfoxyde ou dans une cétone comme l'acétone ou <sup>la</sup> méthyl-éthyl-cétone. Au lieu d'un solvant organique, on peut également utiliser un excès de l'agent d'alkylation. On effectue la quaternisation à une température élevée, éventuellement en ajoutant des agents de fixation des acides comme l'oxyde de magnésium, le carbonate de magnésium, le carbonate de sodium, le carbonate de calcium ou le bicarbonate de sodium et l'on opère éventuellement sous pression. On peut facilement déterminer par une expérimentation préalable les conditions les plus favorables dans chaque cas.

Les colorants quaternisés ainsi obtenus sont ceux solubles dans les solvants utilisés et l'on peut isoler ces colorants par une filtration. Si, lorsqu'on utilise le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde ou l'acétonitrile, les colorants quaternisés restent partiellement ou totalement en solution, on peut séparer ces colorants par dilution à l'eau et addition de sels hydrosolubles, par exemple le chlorure de sodium ou le chlorure de potassium.

Les colorants obtenus selon le procédé de l'invention conviennent remarquablement bien pour teindre et imprimer des fibres pouvant être teintées à l'aide de colorants cationiques et qui sont constituées de polymères et copolymères de l'acrylonitrile et de dicyanéthylène ainsi que des fibres, modifiées par des acides, d'un polyamide et d'un polyester. On obtient ainsi des nuances solides de teintures.

Les colorants peuvent également servir à la teinture et à l'impression de marchandises en cellulose tannée, en soie et en cuir. Ils conviennent en outre pour produire des liquides pour l'écriture, des marchandises pour tampons,

des pâtes pour crayons à bille et ils peuvent également servir pour l'impression en offset.

Pour être soumis à un traitement de teinture par les colorants basiques répondant aux formules générales (I) à (IV), conviennent en particulier les bourres, les fibres, les fils, les rubans, les étoffes ou les tricots de polyacrylonitrile ou de copolymères (contenant au moins 85 pour cent d'acrylonitrile) de l'acrylonitrile avec d'autres composés vinyliques comme le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinyle, l'acétate de vinyle, la vinyl-pyridine, le vinylimidazole, l'alcool vinylique, les esters et amides acryliques et méthacryliques, le dicyanéthylène asymétrique. On peut également teindre remarquablement bien des bourres, des fibres, des fils, des rubans, des étoffes ou des tricots en des matières synthétiques modifiées par des acides, en particulier des polyesters aromatiques modifiés par des acides, ainsi que des fibres de polyamides modifiées par des acides. Des polyesters aromatiques modifiés par des acides sont par exemple des produits de polycondensation de l'acide sulfotéréphtalique et de l'éthylène-glycol, c'est-à-dire des téréphtalates de polyéthylène-glycol contenant des groupes acides sulfoniques (du type "Dacron 64" de E. I. DuPont de Nemours and Company), comme ces produits sont décrits dans le brevet belge numéro 549 179 et dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique numéro 2 893 816.

On peut effectuer la teinture en bain faiblement acide et il est alors très recommandé d'entrer dans le bain de teinture à 40° - 60° C et <sup>de teindre</sup> ensuite à la température du bouillon ou de l'ébullition. On peut également teindre sous pression à des températures supérieures à 100° C. En outre, on peut ajouter des colorants aux solutions de filage destinées à produire des fibres contenant du polyacrylonitrile ou bien les appliquer également sur les fibres non étirées.

Les teintures obtenues par application des colorants répondant aux formules (I) à (IV) selon l'invention sur

des marchandises en polyacrylonitrile ou sur des fibres de polyester modifiés par des acides ou sur des fibres de polyamides se caractérisent par de très bonnes solidités à la lumière, au mouillé, au frottement et à la sublimation et par une grande affinité pour les fibres.

On peut utiliser les colorants isolément ou en mélanges. Ces colorants conviennent bien pour teindre des articles conformés ou moulés en des polymères ou copolymères de l'acrylonitrile, du dicyanéthylène asymétrique, des polyester aromatiques modifiés par des acides, ou des superpolyamides synthétiques modifiées par des acides, dans des hydrocarbure chlorés servant de bain de teinture, lorsque des colorants portent des substituants, comme par exemple le groupe tertio-butyle, augmentant leur solubilité dans les hydrocarbures chlorés, ou bien lorsque l'anion  $An^{(-)}$  figurant dans les formules (I) à (IV) est l'anion d'un mono-acide organique comportant 4 à 30 atomes de carbone.

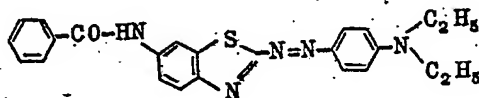
Des acides organiques de ce genre sont par exemple l'acide 2-éthylcaproïque, l'acide laurique, l'acide oléique, l'acide linoléique, un mélange d'acides carboxyliques aliphatiques ayant 15 à 19 atomes de carbone (acide "Versatic 1519"), un mélange d'acides carboxyliques aliphatiques comportant 9 à 11 atomes de carbone (acide "Versatic 911"), des têtes de distillation des acides gras de l'huile de noix de coco, l'acide tétradécanoïque, l'acide undécylénique, l'acide diméthylpropanoïque, l'acide diméthylacétique, des acides carboxyliques dont la chaîne carbonée est interrompue par des hétéroatomes comme l'acide nonylphénol-tétraéthylène-glycoloxy-propionique, l'acide dodécyl-tétraéthylène-glycoloxy-propionique, l'acide 3-(nonyloxy)-propionique, l'acide 3-(isotridécyloxy)-propionique, un acide oxypropionique dérivant d'un mélange d'alcools ayant 6 à 10 atomes de carbone, l'acide nonylphénoxy-acétique, des acides carboxyliques aromatiques comme l'acide tertio-butylbenzoïques, des acides carboxyliques cycloaliphatiques comme l'acide hexahydrobenzoïque, l'acide cyclohexène-carboxylique, l'acide abiétique, et des acides sulfonés comme

l'acide tétrapropylène-benzène-sulfonique.

Dans les exemples non limitatifs suivants, les parties indiquent des parties en poids.

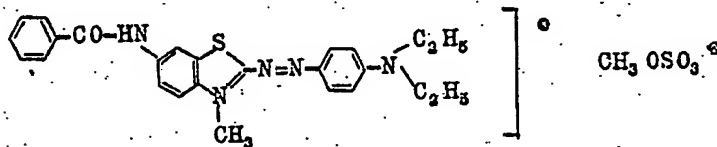
Exemple 1

5 On introduit 26,9 parties de 2-amino-6-benzoylamino-benzothiazole dans un mélange de 420 parties d'acide phosphorique à 80 pour cent et de 92 parties d'acide acétique cristallisable ; on agite durant quelques heures à la température ambiante et l'on diazote à 0° à l'aide de 34,5 parties d'acide nitrosyl-sulfurique durant trois heures. On fait couler la solution du sel de diazonium que l'on obtient ainsi dans une solution de 16,0 parties de N,N-diéthylaniline et 1 partie d'acide amido-sulfonique dans 150 parties d'acide chlorhydrique à 10 pour cent à 0°, et l'on tamponne à pH 3 à l'aide d'une solution d'acétate de sodium. Le colorant se copule aussitôt. Après essorage sous vide et séchage, on obtient 43,5 parties du colorant de formule :



20 A 22,9 parties de ce colorant dans 300 parties de chlorobenzène à 100° - 110° C, on ajoute par portions 6,5 parties de sulfate de diméthyle. On chauffe ensuite durant trente minutes à la température de l'ébullition. Après son refroidissement, on sépare le colorant par filtration, on le lave avec du benzène et le sèche.

On obtient 28 parties d'une poudre de formule :



25 Cette poudre est facilement soluble dans l'eau avec une teinte bleu foncé et elle teint, avec un remarquable degré de montée et une grande intensité de teinte, les matières

textiles en polyacrylonitrile ainsi que d'autres matières textiles pouvant être teintes par des colorants cationiques, en un bleu ayant de remarquables solidités à la lumière et au mouillé.

5 Le 2-amino-6-benzoylamino-benzothiazole, servant de composant diazotable, est obtenu de la façon suivante :

On fait réagir le 2,6-diamino-benzothiazole avec la quantité stœchiométrique de chlorure de benzoyle dans du benzène, en présence d'un équivalent de triéthylamine, à 10 20° C puis à 80° C. Après refroidissement à 20° C, on essore sous vide, on sèche à 60° C, on met en suspension dans de l'eau pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine, on essore de nouveau sous vide et l'on sèche à 60° C. On obtient avec un rendement de 92 pour cent, sous forme de 15 cristaux presque incolores, le 2-amino-6-benzoylamino-benzothiazole fondant entre 228° et 229°.

Si l'on opère comme décrit dans l'exemple 1, on obtient en utilisant les composants diazotables et les copulants indiqués dans le tableau 1 suivant et en utilisant l'agent 20 de quaternisation indiqué dans l'exemple 1 des colorants analogues, qui teignent le polyacrylonitrile en les nuances de teintes indiquées, ayant des solidités analogues.

TABLEAU I

Ex. N°	Composant diazotable	Copulant	Nuance de teinte sur polyacrylonitrile
2			Bleu
3	"		"
4	"		"
5	"		"

TABLEAU I. (suite)

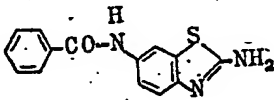
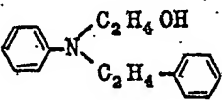
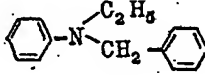
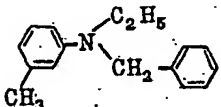
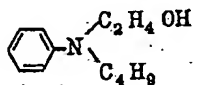
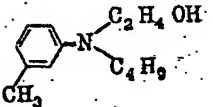
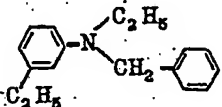
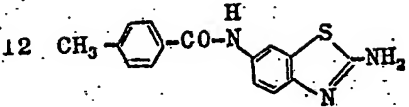
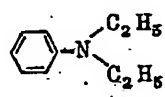
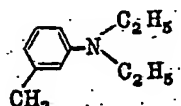
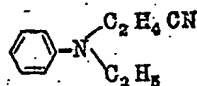
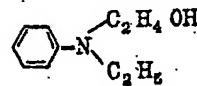
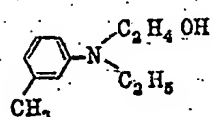
Ex. N°	Composant diazotable	Copulant	Nuance de teinte sur polyacrylonitrile
5			
6			Bleu
7	"		"
8	"		"
9	"		"
10	"		"
11	"		"
12			"
13	"		"
14	"		"
15	"		"
16	"		"

TABLEAU I (suite)

Ex. N°	Composant diazotable	Copulant	Nuance de teinte sur polyacrylonitrile
17			Bleu
18	"		"
19	"		"
20	"		"
21	"		"
22	"		"
23	"		"
24	"		"
25			"
26	"		"
27	"		"

TABLEAU I (suite)

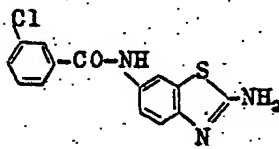
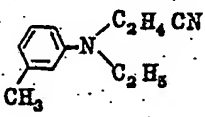
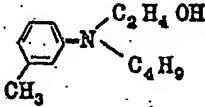
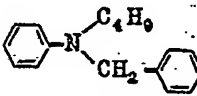
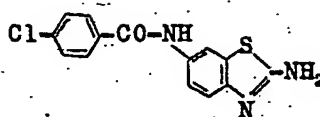
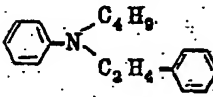
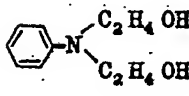
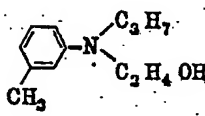
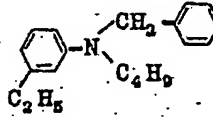
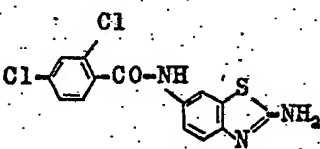
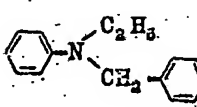
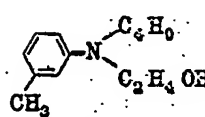
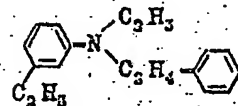
Ex. N°	Composant diazotable	Copulant	Nuance de teinte sur polyacry- lonitrile
28			Bleu
29	"		"
30	"		"
31			"
32	"		"
33	"		"
34	"		"
35			"
36	"		"
37	"		"



TABLEAU I (suite)

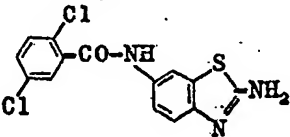
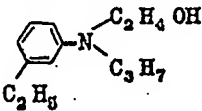
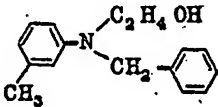
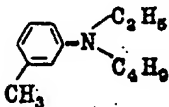
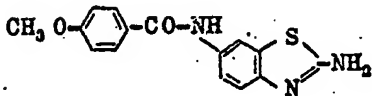
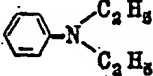
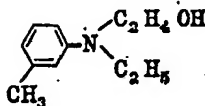
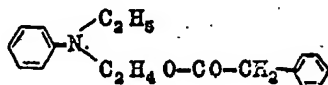
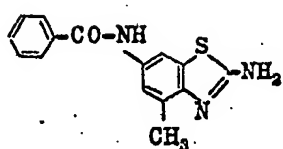
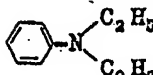
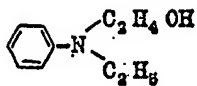
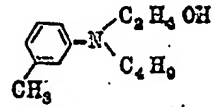
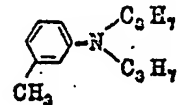
Ex. 5	Composant N° diazotable	Copulant	Nuance de teinte sur polyacry- lonitrile
38			Bleu
39	"		"
40	"		"
41			"
42	"		"
43	"		"
44			"
45	"		"
46	"		"
47	"		"

TABLEAU I (suite)

Ex. Composant  
N° diazotable

Copulant

Nuance de  
teinte sur  
polyacry-  
lonitrile

48

Bleu

49

"

"

50

"

51

"

"

52

"

"

53

"

"

54

"

"

55

"

"

56

"

"

57

"

TABLEAU I (suite)

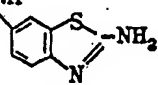
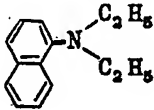
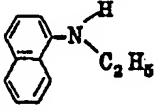
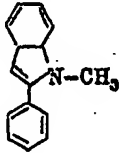
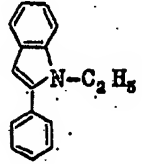
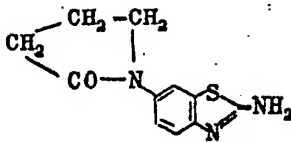
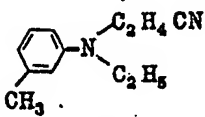
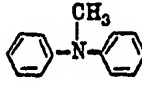
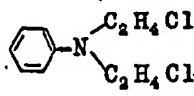
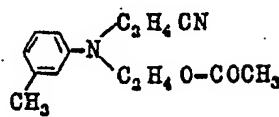
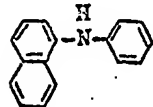
5	Ex: Composant N° diazotable	Copulant	Nuance de teinte sur polyacry- lonitrile
58	$C_3H_7-CO-NH$ 		Bleu
59	"		"
60	"		Violet
61	"		"
62			Bleu
63	"		"
64	"		"
65	"		"
66	"		"

TABLEAU I (suite)

Ex. 5	Composant N° Diazotable	Copulant	Nuance de teinte sur polyacry- lonitrile
67			Violet
68			Bleu
69	"		"
70	"		"
71	"		"
72	"		"
73			"
74	"		"
75	"		"

TABLEAU I (suite)

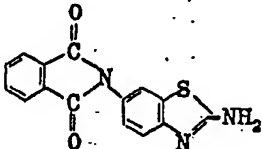
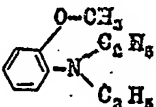
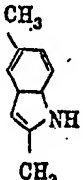
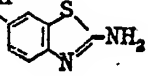
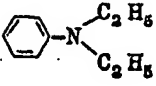
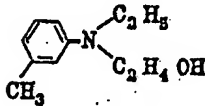
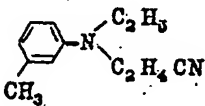
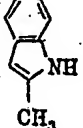
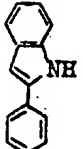
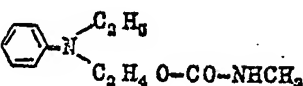
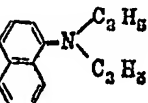
Ex. N°	Composant diazotable	Copulant	Nuance de teinte sur polyacrylonitrile
76			Bleu
77	"		Violet
78	$(CH_3)_3C-CO-NH-$ 		Bleu
79	"		"
80	"		"
81	"		Violet
82	"		"
10 83	"		Bleu
84	"		"

TABLEAU I (suite)

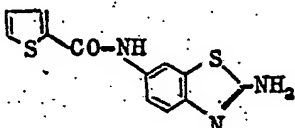
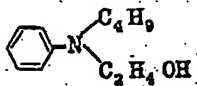
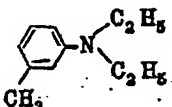
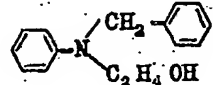
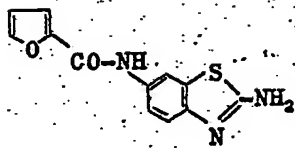
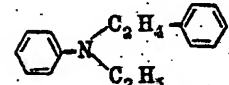
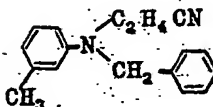
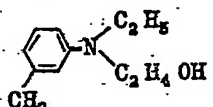
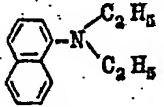
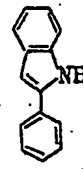
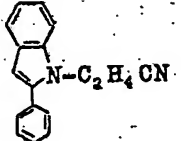
Ex. N°	Composant diazotable	Copulant	Nuance de teinte sur polyacrylonitrile
85			Bleu
86	"		"
87	"		"
88			"
89	"		"
90	"		"
91	"		"
92	"		Violet
93	"		"

TABLEAU I (suite)

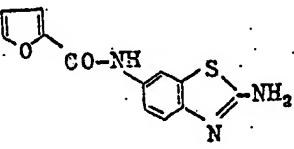
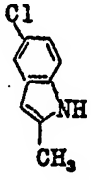
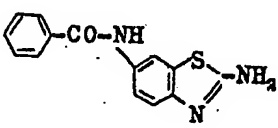
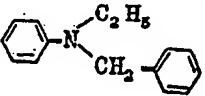
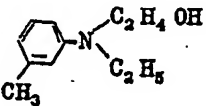
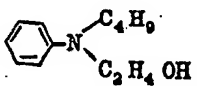
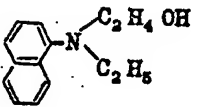
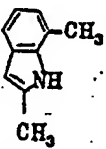
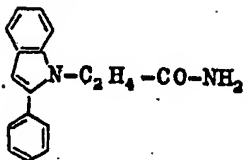
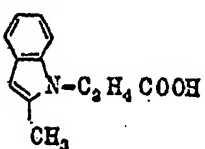
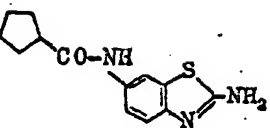
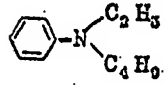
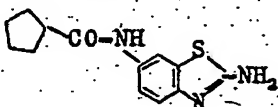
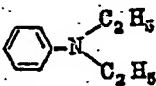
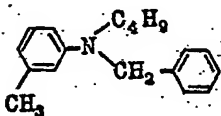
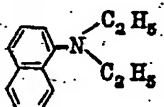
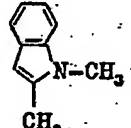
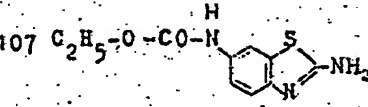
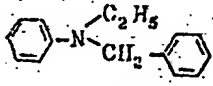
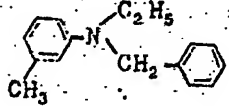
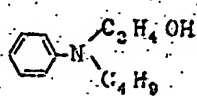
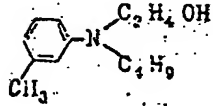
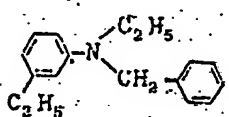
Ex. N°	Composant diazotable	Copulant	Nuance de teinte sur polyacrylonitrile
94			Violet
95			Bleu
96	"		"
97	"		"
98	"		"
99	"		Violet
100	"		"
101	"		"
102			Bleu

TABLEAU I (suite)

Ex.	Composant	Copulant	Nuance de teinte sur polyacrylonitrile
5			
103			Bleu
104	"		"
105	"		"
106	"		Violet
107			Bleu
108	"		"
109	"		"
110	"		"
111	"		"



Si l'on opère comme décrit dans l'exemple 1, en utilisant les composants diazotables, les copulants et les agents de quaternisation indiqués dans le tableau II suivant, on obtient des colorants correspondants qui teignent le polyacrylonitrile en les nuances de teintes indiquées ayant des solidités analogues.

TABLEAU II

Exem- ple N°	Composant diazotable	Copulant	Agent de quaternisation	Nuance de teinte sur poly- acrylonitrile
112			CH <sub>3</sub> -Cl	Bleu
113	"			"
114	"		"	"
115	"			"

TABLEAU II (suite)

Exem- ple N°	Composant diazotable	Copulant	Agent de quaternisation	Nuance de teinte sur poly- acrylonitrile
116			$(C_2H_5O)_2SO_2$	Bleu
117			$CH_2=CH-CN$	"
118	"		$CH_2=CH-COOH$	"
119	"		$CH_2=CH-COOCH_3$	"
120	"		$C_2H_5-Br$	"

TABLEAU II (suite)

Exem. N°	Composant diazotable	Copulant	Agent de quaternisation	Nuance de teinte sur polyacrylonitrile
121			$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$	Bleu
122	"		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$	Violet
123		"	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$	"
124	"		$\text{CH}_3-\text{Br}$	Bleu
125	"			"

TABLEAU II (suite)

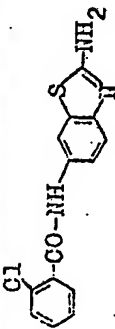
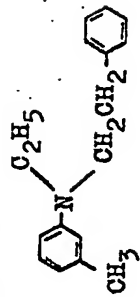
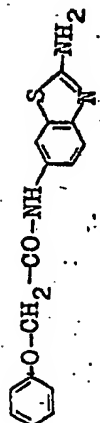
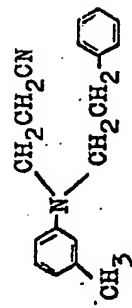
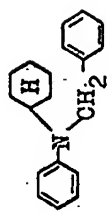
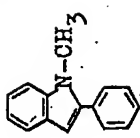
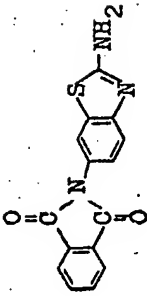
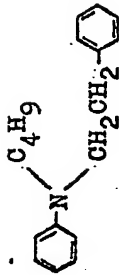
Exem. N°	Composant diazotable	Copulant	Agent de quaternisation	Nuance de teinte sur polyacrylonitrile
126			$(C_2H_5O)_2SO_2$	Bleu
127			$CH_2=CH-CONH_2$	"
128	"		$(C_2H_5O)_2SO_2$	"
129	"		$CH_2=CH-COOH$	Violet
130			$C_2H_5Cl$	Bleu

TABLEAU II. (suite)

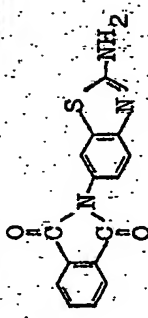
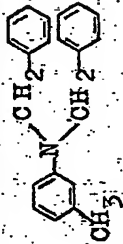
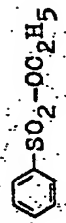
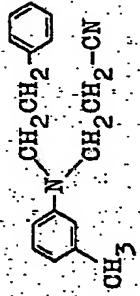
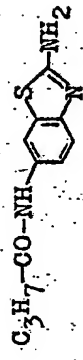
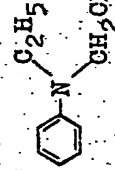
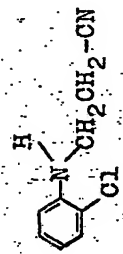
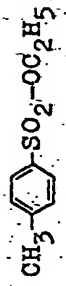
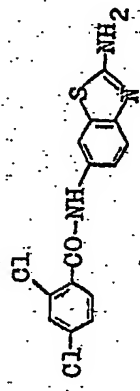
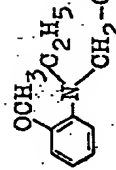
Exem. N°	Composant diazotable	Copulant	Agent de quaternisation	Nuance de teinte sur polyacrylonitrile
131				Bleu
132	"		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$	"
133			$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Br}$	"
134	"			"
135			$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$	"

TABLEAU II (suite)

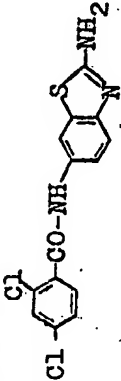
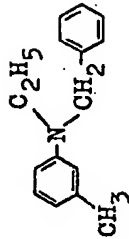
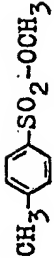
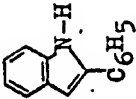
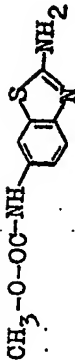
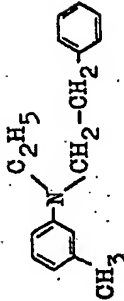
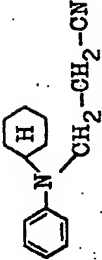
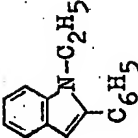
Exem. N°	Composant diazotable	Copulant	Agent de quaternisation	Nuance de teinte sur poly-acrylonitrile
136				Bleu
137	"		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	Violet
138			$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$	Bleu
139	"		$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	"
140	"		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	Violet

TABLEAU II (suite)

Exem. N°	Composant diazotable	Copulant	Agent de quaternisation	Nuance de teinte sur polyacrylonitrile
141				Bleu
142			$(C_2H_5O)_2SO_2$	"
143	"		"	"
144	"			"
145	"			"



TABLEAU II (suite)

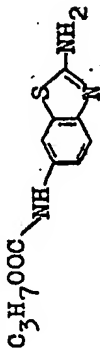
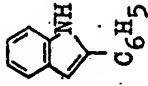
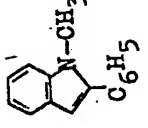
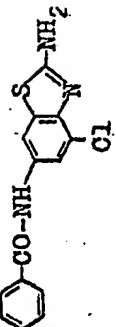
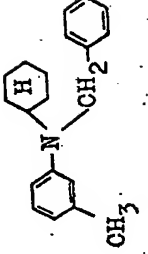
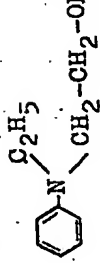
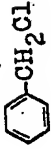
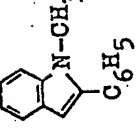
Exem. N°	Composant diazotable	Copulant	Agent de quaternisation	Nuance de teinte sur polyacrylonitrile
146			$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	Violet
147	"		$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$	"
148			"	Bleu
149	"			"
150	"		$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	Violet

TABLEAU II (suite)

Exem. N°	Composant diazotable	Copulant	Agent de quaternisation	Nuance de teinte sur polyacrylonitrile
151			$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	Bleu
152	"		$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$	"
153	"			"
154	"		$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$	"
155			$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Br}$	"

TABLEAU II. (suite)

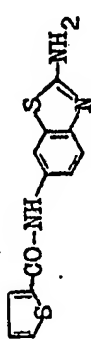
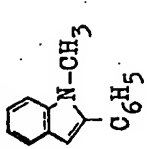
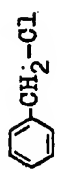
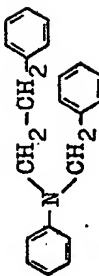
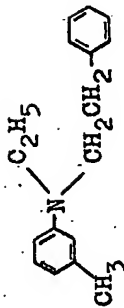

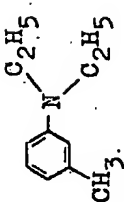
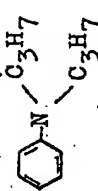

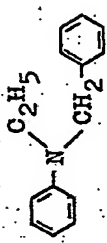
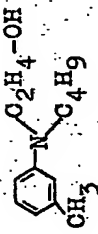
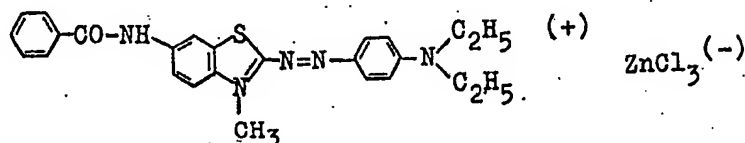
Exem. N°	Composant diazotable	Copulant	Agent de quaternisation	Nuance de teinte sur poly-acrylonitrile
156				Violet
157	"		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	Bleu
158	"		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	"
159			$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	"
160	"		$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	"

TABLEAU II (suite)

Exem. N°	Composant diazotable	Copulant	Agent de quaternisation	Nuance de teinte sur poly-acrylonitrile
161			$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Bleu
162	"		$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	"

Exemple 163

Si l'on opère comme décrit dans l'exemple 1 et si, après sa quaternisation, on dissout le colorant isolé dans 500 parties d'eau, on obtient après addition de chlorure de sodium et d'une solution de chlorure de zinc, filtration et séchage, le colorant de formule :



qui teint les marchandises textiles en polyacrylonitrile en un bleu foncé ayant de très bonnes solidités à la lumière et au mouillé.

De façon analogue, on peut transformer en sels doubles dérivant du chlorure de zinc les colorants décrits dans les exemples 2 à 162.

Exemple 164

Processus de teinture du polyacrylonitrile et de fibres de polyamides modifiés par des acides (du type "Dye 1") :

On forme une pâte avec 0,1 partie du colorant produit selon l'exemple 1 et avec deux parties environ d'eau, en ajoutant éventuellement un peu d'acide acétique, et l'on dissout par addition de 50 parties d'eau chaude. A ce bain de teinture, on ajoute encore 0,5 à 2 grammes de "Avolan IS" (produit de condensation de l'acide naphthalène-sulfonique et du formaldéhyde) et l'on complète par addition d'eau froide jusqu'à 500 parties. On ajuste à 4,5 - 5 la valeur du pH du bain de teinture par d'addition d'acide acétique ou d'acétate de sodium. Dans ce bain de teinture, on maintient en mouvement constant 10 grammes d'une pièce ou d'un morceau en fibres de polyacrylonitrile ou en fibres de polyamide modifié par un acide, cependant que l'on élève en trente minutes la température jusqu'à 100° Celsius. A la température du bouillon ou de l'ébullition, on teint durant soixante minutes, puis on rince la

marchandise à l'eau froide, et on la sèche ensuite à 60° - 70° C. Pour la teinture de fibres de téréphtalate de polyglycol modifié par un acide (du type "Dacron 64"), on ajoute encore au bain de teinture un véhicule, par exemple 1 à 3 parties d'un ester d'acide oxycarboxylique aromatique ou de diphényle.

Procédé d'impression :

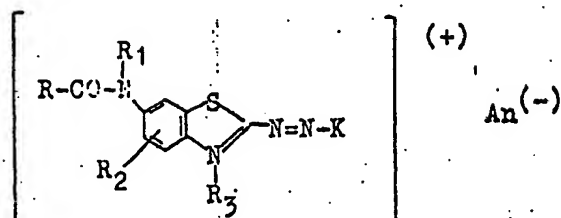
On imprime une étoffe de polyacrylonitrile à l'aide d'une pâte d'impression qui a été produite de la façon suivante :

Sur 30 parties en poids du colorant répondant à la formule donnée dans l'exemple 1, 50 parties en poids de thio-diéthylèneglycol, 30 parties en poids de cyclohexanol et 30 parties en poids d'acide acétique à 30 pour cent, on verse 330 parties en poids d'eau chaude et l'on ajoute la solution ainsi obtenue dans 500 parties en poids de gomme cristal (gomme arabique comme épaississant). On ajoute finalement encore 30 parties en poids d'une solution de nitrate de zinc.

On sèche l'impression obtenue, on la soumet à trente minutes de vaporisation et puis on la rince. On obtient une impression bleue ayant de très bonnes propriétés de solidité.

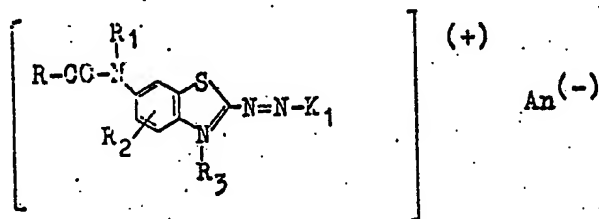
REVENDICATIONS

1 - Colorants azoïques cationiques, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale :

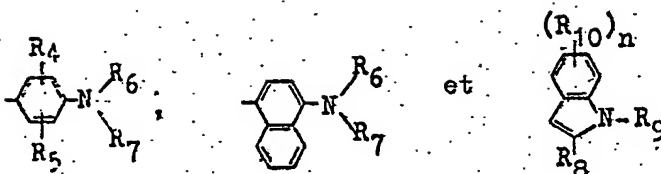


où, lorsqu'ils sont pris séparément, R est choisi dans l'ensemble formé par un atome d'hydrogène, un radical méthyle substitué, un radical alkyle contenant au moins 2 atomes de carbone, un radical alcoxy, cycloalkyle, aryle, aralkyle et hétérocyclique ; R<sub>1</sub> est choisi dans l'ensemble formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle et un radical aralkyle ; et, lorsqu'ils sont reliés ensemble, R et R<sub>1</sub> forment un hétérocycle ; R<sub>2</sub> est choisi dans l'ensemble formé par un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle et un radical alcoxy ; R<sub>3</sub> est choisi dans l'ensemble formé par un radical alkyle, alcényle, alcynyle ou aralkyle ; K est le radical d'un copulant ; An<sup>(-)</sup> est un anion ; et les radicaux cycliques et acycliques peuvent comporter des substituants choisis parmi les substituants non ionogènes et les groupes carboxyles.

2 - Colorants azoïques cationiques caractérisés en ce qu'ils répondent à formule générale :

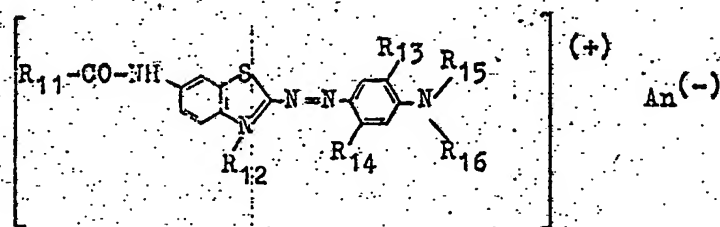


où R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et An<sup>(-)</sup> ont le sens indiqué à la revendication 1 ; K est un radical répondant à l'une des formules suivantes :



où  $R_4$  est choisi dans l'ensemble formé par un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle et un radical alcoxy ;  $R_5$  est choisi dans l'ensemble formé par un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle, alcoxy et acylamino ;  $R_6$  est choisi dans l'ensemble formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle et un radical aralkyle ;  $R_7$  est choisi dans l'ensemble formé par un radical alkyle, aralkyle et aryle ;  $R_8$  est choisi dans l'ensemble formé par un radical alkyle et un radical aryle ;  $R_9$  est choisi dans l'ensemble formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle et un radical aralkyle ;  $R_{10}$  est choisi dans l'ensemble formé par un radical alkyle, cyano, halogéno et nitro,  $n$  est un nombre entier valant 0 à 2 et les substituants  $R$  à  $R_{10}$ , dans la mesure où ils présentent des radicaux alkyles et aryles, peuvent comporter d'autres substituants non ionogènes.

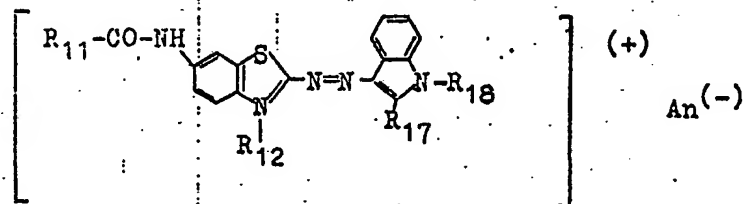
3 - Colorants azoïques cationiques, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale :



où  $R_{11}$  représente un radical choisi parmi les radicaux :  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $iso-C_3H_7$ ,  $iso-C_4H_9$ ,  $sec-C_4H_9$ ,  $tert-C_4H_9$ ,  $-CH_2-O-C_6H_5$ ,  $-CH_2-C_6H_5$ ,  $C_6H_5$ ,  $-C_6H_4Cl-(p)$ ,  $C_6H_3Cl_2-(2,5)$ ,  $-C_6H_4-CH_3-(o, m \text{ et } p)$ ,  $-C_6H_4-O-CH_3-(p)$ ,  $-O-CH_3$ ,  $-O-C_2H_5$ ;  $R_{12}$  est choisi dans l'ensemble formé



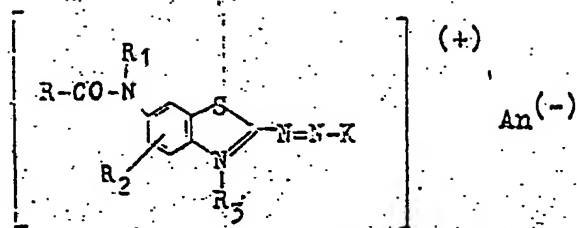
4 - Colorants azoïques cationiques caractérisés en ce  
15 qu'ils répondent à la formule générale :



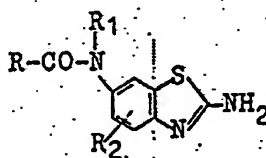
où  $R_{11}$  et  $R_{12}$  ont le sens indiqué à la revendication 3 ;  
 $R_{17}$  est choisi dans l'ensemble constitué par un radical méthyle, éthyle et phényle ;  $R_{18}$  est choisi dans l'ensemble constitué par un atome d'hydrogène et un radical méthyle,  
 20 bêta-cyanéthyle, bêta-carbamoyl-éthyle et bêta-carboxy-éthyle ; et  $An^{(-)}$  est un anion.

5 - Colorants cationiques selon la revendication 1, caractérisés en ce que R est choisi dans l'ensemble constitué par un atome d'hydrogène, un radical méthyle substitué, un radical alkyle contenant au moins 2 atomes de carbone, un radical alcoxy, cycloalkyle, aralkyle et hétérocyclique.

6 - Procédé de production de colorants azoïques cationiques de formule générale :



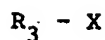
- où, lorsqu'ils sont pris isolément, R est choisi dans l'ensemble constitué par un atome d'hydrogène, un radical méthyle substitué, un radical alkyle contenant au moins 2 atomes de carbone, un radical alcoxy, cycloalkyle, aryle, aralkyle et hétérocyclique, et R<sub>1</sub> est choisi dans l'ensemble constitué par un atome d'hydrogène, un radical alkyle et un radical aralkyle ; et lorsqu'ils sont liés ensemble, R et R<sub>1</sub> complètent un hétérocycle ; R<sub>2</sub> est choisi dans l'ensemble constitué par un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle et un radical alcoxy ; R<sub>3</sub> est choisi dans l'ensemble constitué par un radical alkyle, alcényle, alcynyle et aralkyle ; K est le radical d'un copulant ; et An<sup>(-)</sup> est un anion ; et les radicaux cycliques et acycliques peuvent contenir des constituants choisis parmi les substituants non ionogènes et les groupes carboxyles), caractérisé en ce qu'on diazote des amino-benzothiazoles de formule générale :



on copule avec des copulants de formule :



- et l'on fait réagir avec un agent de quaternisation de formule générale :



(où X est un groupe scindable sous forme de l'anion  $An^{(-)}$ ).

5 7 - Procédé pour teindre, imprimer et colorer dans leur masse des marchandises constituées entièrement ou de façon prédominante par des polymères choisis parmi des nitriles insaturés polymérisés comme l'acrylonitrile et le cyanure de vinylidène, des polyesters modifiés par un acide ou des polyamides modifiés par un acide, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on utilise des colorants selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

10 8 - Marchandises constituées entièrement ou de façon prédominante en des polymères choisis parmi des nitriles insaturés polymérisés comme l'acrylonitrile et le cyanure de vinylidène, des polyesters modifiés par un acide et des polyamides modifiés par un acide, ces marchandises  
15 étant caractérisées en ce qu'elles ont subi un traitement choisi parmi la teinture, l'impression et la coloration dans la masse, effectué à l'aide d'au moins un colorant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**